

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2721702号

(45) 発行日 平成10年(1998) 3月4日

(24) 登録日 平成9年(1997)11月21日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

C 0 8 K 7/02

C 0 8 K 7/02

請求項の数12(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平1-152080

(22) 出願日 平成1年(1989) 6月13日

(65) 公開番号 特開平2-77459

(43) 公開日 平成2年(1990) 3月16日

(31) 優先権主張番号 2 0 6 2 5 6

(32) 優先日 1988年 6月13日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 3 3 1 4 1 0

(32) 優先日 1989年 3月31日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

モンテル ノース アメリカ インコー  
ポレイテッド

アメリカ合衆国 デラウェア州

19850 - 5439 ウィルミントン センタ

ーヴィル ロード 2801 ビーオーボッ  
クス 15439

(72) 発明者 カスリーン エイ ゲッティス

アメリカ合衆国 ニュージャージー州

08502 ベル ミード サマセット カ

ウンティー ホロー オーク コート  
186

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

審査官 佐藤 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高メルトフローの繊維補強プロピレン重合体組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 約55～430dq/分のメルトフローレイトを有する重合体プロピレン重合体材料およびその中に分散した、前記プロピレン重合体材料および補強材の全重量を

基にして約20～65%の繊維補強材を含む組成物。

【請求項2】 前記プロピレン重合体材料が約4～5の多分散性を有する、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記補強材の含量が約30～50%である、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 前記プロピレン重合体材料のメルトフローレイトが約60～400dq/分の範囲内にある、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 さらに、カップリング剤を重量でプロピレン重合体材料100部当たり約1～10部の量で含む、請求項1記載の組成物。

2

【請求項6】 前記カップリング剤が、エチレン性不飽和ポリカルボン酸またはその誘導体との化学反応により変性されたプロピレン重合体材料である、請求項5記載の組成物。

【請求項7】 前記カップリング剤が、無水マレイン酸で変性されたプロピレン重合体材料の重量を基にして約2～4%の無水マレイン酸含量を有する該無水マレイン酸で変性されたプロピレン重合体材料である、請求項6記載の組成物。

【請求項8】 前記補強材がガラス、金属、セラミック、グラファイトおよび高分子繊維から選ばれる、請求項1記載の組成物。

【請求項9】 前記補強材がガラス繊維の形態である、請求項8記載の組成物。

【請求項10】 請求項1記載の組成物を含む射出成形物

品。

【請求項11】請求項5記載の組成物を含む射出成形物品。

【請求項12】請求項7記載の組成物を含む射出成形物品。

【発明の詳細な説明】

本発明はポリブレン重合体組成物に関し、より詳しくは繊維強化されるポリブレン由来重合体に関する。

唯一単量体としてポリブレンの重合により形成された合成樹脂はポリブレンと称される。「ポリブレン」は該技術においてときどきポリブレンと少量の他の単量体例えばエチレンとの共重合体を含めて使用されたけれども、その用語はこゝでそのように使用されない。

市販ポリブレンはチーグラー・ナッタ触媒によるポリブレンの重合により形成された通常固体の、主にイソタクチックの半結晶性熱可塑性重合体混合物である。そのような触媒作用において、触媒は周期表の第I～II族の金属の有機化合物例えばアルミニウムアルキル、および周期表の第IV～VII族の遷移金属の化合物例えばハロゲン化チタンから形成される。典型的には、そのように製造されたポリブレンの結晶化度はX線回折により測定して約60%である。こゝに用いた「半結晶性」という語は、X線回折により測定して少くとも5～10%の結晶化度を意味する。同様に市販の通常固体のポリブレンの典型的な重量平均分子量(Mw)は100,000～4,000,000であり、一方その典型的な数平均分子量(Mn)は25,000～600,000である。典型的な分子量分布すなわち多分散性は約4～7である。重合品(as-polymerized)の市販の通常固体のポリブレンの多くの典型的なメルトフローレイト(MFR)は、ASTM D 1238により測定して1未満から約20dq/分までの範囲であった。最も普通には、メルトフローレイトは約4dq/分である。最近の約5年にわたり重合品で約20dq/分のメルトフローレイトを有するポリブレンが入手可能になった。1986年の後半に、およそ約55～約430dq/分の重合品MFR並びに多分散性が約4～5であるような重量平均および数平均分子量を有する通常固体のポリブレンが市販されるようになった。

繊維強化ポリブレンは短繊維を20dq/分までのMFRを有する重合品ポリブレン中に混合することにより製造された。典型的には繊維の量は全組成物の20～30重量%であった。若干は40%繊維含量で作られた。このポリブレン中の繊維強化の量が増すと、繊維の添加がMFRの低下を生じ、それにより繊維強化製品の製造の間に使用される温度および圧力の増大が必要になるので、その(warpage)の問題が増加する。製造工程におけるこの高い圧力がその問題を生ずる。従って、これまで40%の繊維含量を有する繊維強化ポリブレンが、殊に成形困難であったことは意外ではない。

ポリブレンが重合品の典型的MFRポリブレン

であり、ガラス繊維マットが繊維補強材として使用される繊維マット強化ポリブレンもまた知られている。そのような製品は、典型的にはガラスマットをポリブレンとともに圧縮成形することにより製造される。しかし、これらの繊維強化製品はガラスマットが流れないので射出成形法に使用できない。

20dq/分までのMFRを有する市販のポリブレンの分子量分布は反応器中で容易に制御できないので、また製造された重合品ポリブレンをすべての繊維製造法でうまく繊維に紡糸できないので、重合体をビスブレイクする方法が重合品ポリブレンの分子量分布を狭くするためおよびそのMFRを高めるために開発された。今日使用される最も普通の方法は、これらの重合品市販ポリブレンを遊離基開始剤例えば過酸化物で処理し、それにより遊離基反応を開始させることである。狭い分子量分布および高いMFRは遊離基反応の間の連鎖切断の結果である。個々の反応条件下に生ずる連鎖切断が多いほど分子量分布が狭く、生ずるポリブレンのMFRが高い。ビスブレイキングの結果、狭い分子量分布、すなわち典型的には約2～3の多分散性および高い、すなわち1000dq/分までのMFRを有するポリブレンが知られている。

残念ながら、ビスブレイキングは重合品ポリブレン出発物質の物理的性質に不利な影響を及ぼす。この不利な影響はビスブレイキングの程度が増すと増加する。従って、ビスブレイクポリブレンのMFRが高いほどその物理的性質の低下が大きく、それは、それを製造した重合品ポリブレンより一般に弱くかつこわさが低い。

50dq/分またはそれ以上のMFRを有するビスブレイクポリブレンは、ビスブレイク操作並びに、ビスブレイク物質が繊維と配合されることができるときに必要である次のストランド化およびベレット化操作を経て重合体をとることが冗長かつ困難であるので、繊維強化ポリブレンの製造における使用に対し実用的ではない。

本発明は約55～約430、好ましくは約60～約400dq/分のメルトフローレイト(MFR)を有する重合品ポリブレン重合体材料例えばポリブレンホモポリマー、およびその中に分散した、前記重合体材料および補強材の合計重量を基にして重量で約20～65%、好ましくは約30～約50%の繊維補強材例えばガラス繊維を含む組成物を提供する。組成物は大型または複雑な射出成形物品の製造に有用である。

本発明の組成物は低MFRの重合品重合体で作られた繊維強化組成物より良好な流れ特性を有し、同時に、その強度およびこわさに関して、メルトフローレイトが高くなる而非強化ポリブレンの挙動から予想されるように有害に影響されない。

本発明の組成物に有用なポリブレン重合体材料は重合品状態で、すなわちそれが反応装置からでてきたま

で、約55〜約430dq/分のMFRおよび典型的には、約4〜5の範囲内の多分散性を有する通常固体の、主にインタクチックの半結晶性熱可塑性重合体である。従って、分子量分布は普通のビスブレイクポリプロピレンより広い。

こゝに用いた「プロピレン重合体材料」という語は (a) プロピレンのホモポリマー、および (b) プロピレンとエチレンとの共重合体例えば、最大重合エチレン含量が約5、好ましくは約4重量パーセントであるランダム共重合体からなる群から選ばれるプロピレン重合体材料を意味する。

本組成物に適する繊維補強材にはガラス、金属、セラミック、グラファイトで作られた繊維並びに、フィラメント形態の有機重合体例えばポリエステルおよびナイロン例えばアラミド、が含まれ、それらはすべて市販されている。好ましい繊維補強材はガラス繊維である。市販される市販ガラス繊維補強材は一般にサイズ剤でサイジングされている。シラン化合物およびアジドシランが典型的なサイズ剤である。

繊維補強材は短繊維、典型的には長さ約1.6mm (1/16in) ~ 7.9mm (5/16in) ; 長繊維、典型的には長さ約12.7 ~ 51mm (1/2 ~ 2in) の形態; または連続フィラメント繊維の形態であることができる。好ましくは繊維は短繊維形態である。

本発明の好ましい組成物は重合体マトリックスに対する補強繊維の接着を改良するカップリング剤を含む。しかし、カップリング剤を実質的に含まない組成物は適用可能性における融通性が低いけれども強度要件があまり厳しくない用途に有用である。好ましい組成物に使用される典型的なカップリング剤はエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体で化学的に変性されたオレフィン重合体例えばそのように変性されたポリエチレン、ポリプロピレン、並びにエチレンおよびプロピレンの相互または他のアルファオレフィンとの共重合体である。典型的にはカルボン酸またはその誘導体の含量は変性された重合体を基にして約2〜4%、好ましくは約2.5〜3.5%である。適当な不飽和カルボン酸およびその誘導体にはアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物およびイタコン酸無水物が含まれる。そのようなカップリング剤を製造する方法は知られている; 例えば米国特許第3,416,990号、2欄、48〜63行、および米国特許第3,483,276号、1欄、34〜62行参照。それらの開示がこゝに参照される。一定のそのように変性されたオレフィン重合体が市販されている。

存在するときカップリング剤はプロピレン重合体材料100部当り約1〜10、好ましくは約1〜2部の範囲内の量で存在する。最も好ましくはポリプロピレン100部当り約1部が使用される。好ましいカップリング剤は約2〜4%の無水マレイン酸含量を有する無水マレイン酸変性、結晶性ポリプロピレンである。

本発明の組成物はまた1つまたはそれ以上の鉱物充填材例えばタルク、炭酸カルシウム、雲母を含むことができる。鉱物充填材が存在するときにそれらは典型的には全組成物の約1〜40重量%を占める量で存在する。金属フレーク、ガラスフレーク、粉末ガラスおよびガラス球もまた存在できる充填材の一つである。

普通の添加剤、例えば安定剤および顔料、もまた存在できる。酸化防止剤型安定剤はプロピレン重合体材料の重量を基にして約0.05〜1.0pph (100部当り部) の量で存在できる。酸中和剤は使用されればプロピレン重合体材料重量を基にして、典型的には約0.05〜0.5pph、好ましくは約0.05〜0.2pphの量で存在する。熱安定剤はプロピレン重合体材料重量を基にして約0.05〜1pphの量で使用できる。顔料はプロピレン重合体材料重量を基にして約0.2〜5、好ましくは約2〜3pphの量で使用できる。

典型的な酸化防止剤にはヒンダードフェノール化合物例えばテトラキス〔メチレン (3,5-ジ-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナート)〕メタンが含まれる。適当な酸中和剤にはアルカリおよびアルカリ土類金属ステアリン酸塩、例えばステアリン酸ナトリウムおよびステアリン酸カルシウム、が含まれる。チオエステル例えばトリチオリン酸トリラウリル (TLTP) およびチオジプロピオン酸ジステアリル (DSTDP) は典型的な熱安定剤である。適当な顔料にはカーボンブラックおよび二酸化チタンが含まれる。

本発明の組成物は重合体プロピレン重合体材料と補強繊維とのドライ回転ブレンドにより、または成分を混合装置例えば2軸スクルー押出機中でプロピレン重合体材料の融解に十分な温度、すなわち約165〜280°C、好ましくは約220〜260°Cで均一混合物が得られるまで混合することにより製造される。2軸スクルー押出機はそれが押出混合される成分を添加するための、通常フィード口として示される多入口を有することができ、少なくとも1つのフィード口が一般に第1フィード口の下流約中間であるので好ましい。従って、繊維補強材を除くすべての成分を加え、プロピレン重合体材料の融解に十分な温度で、これらの成分の均一な混合物が、繊維補強材が第1フィード口の下流約中間のフィード口で添加されるときまでに得られる十分な時間押出混合されることができ、これは押出混合の間に最少の繊維の切断、および繊維補強材の融解ポリプロピレンによる容易な湿潤を与え、それによりポリプロピレンマトリックス全体に均一な繊維の分散を高める。

本発明の組成物およびその物理的性質を例示する実施例が以下に示される。

#### 実施例1〜6

補強繊維を、表1に示される公称MFRを有する重合体ポリプロピレンと混合した。対照実験はポリプロピレンが表1に示される低MFRを有することを除いて実施例と同様に行なった。これらの組成物の物理的性質が表1中

に示される。実施例および対照実験のすべてにおける組成物は2フィード口(第2フィード口は第1フィード口から下流約中間に配置される)を有する2軸スクリュウ押出機中で、ガラス繊維を除くすべての成分を第1フィード口に装入し、次いでガラス繊維を第2フィード口中へ装入することにより製造した。押出混合の間の温度は220~260°Cの範囲内であった。表1に示される各実施例および対照実験において、次の成分もまた繊維補強組成

物中に混合された(重量でポリプロピレン100部当り部で):0.10部テトラキス[メチレン-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナート)]メタン、0.25部チオジプロピオン酸ジステアリル、0.20部ステアリン酸ナトリウム、および1.0部の、変性重合体の重量を基にして2.7~3.6%の無水マレイン酸含量を有する無水マレイン酸変性ポリプロピレン。

表 I

成 分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	対 照 実 験 1	対 照 実 験 2	対 照 実 験 3	対 照 実 験 4
ポリプロピレン <sup>1,2</sup> MFR 12 dg/分							90.0	80.0	70.0	60.0
ポリプロピレン <sup>1,3</sup> MFR 60 dg/分	80.0	60.0	50.0							
ポリプロピレン <sup>1,4</sup> MFR 400 dg/分				80.0	60.0	50.0				
ガラス繊維 <sup>1,5</sup>	20.0	40.0	50.0	20.0	40.0	50.0	10.0	20.0	30.0	40.0
性 質										
MFR dg/分 ASTM D 1238	25.7	15.2	11.1	106	57	54	4.5	3.4	2.3	2.0
引 張 強 さ MPa, ASTM D 638 (23°C) **	84.7	113.4	119.0	83.3	114.1	119.7	63.7	84.7	102.2	112.7
曲げモジュラス 1%セカント MPa ASTM D 790 B (23°C) **	3944	7447	9608	4273	7924	9493	2600	3786	5298	6801
HDT, 1.85 MPa, °C ASTM D 648 *	152	156	156	157	157	158	134	149	153	152
ノッチ付アイゾット衝撃 23°C, J/m ASTM D 256 A ***	85	117	112	114	85	123	64	107	128	128

1. 重量部 2. ハイモント米国社 (HIMONT U.S.A., Inc.) から入手できるプロファックス (pro-fax) 6301。

3. ハイモント米国社 (HIMONT U.S.A., Inc.) から入手できる PPF-443。

4. ハイモント米国社 (HIMONT U.S.A., Inc.) から入手できる PPF-441。

5. オーエンス・コーニング ファイバグラス社 (Owens-Corning Fiberglas Corp.) から入手できる OCF 457AA 4.8mmガラス繊維。

\* 加熱たわみ温度。 \*\* MPa を psi に変換するには 0.007 で割算する。 \*\*\* J/m を ft·lb/in に変換するには 53.38 で割算する。

実施例 7 ~ 19

実施例 1 ~ 6 の操作を用い、対照実験は重合品の代りにビスブレイクポリプロピレンを用いたことを除いて実

施例と同様に行なった。ビスブレイクは MFR12dg/分の融解プロファックス (Pro-fax) 6301 ポリプロピレンとルパーソル (Lupersol) 101、2,5-ジメチル-2,5-ビ

ス (tert-ブチルペルオキシヘキサン)、液体、との配合物を押出すことにより行なった。60-MFR重合体を製造するために6.35-cm押出機を用い、ダイにおける融解物温度は207°Cであった。ルバーゾルはポリプロピレンk当り0.04qの量で使用した。400-MFR重合体を製造するために5.08-cm押出機を用いて218°Cの融解物温度であった。用いたルバーゾルの量はポリプロピレンk当り0.

17qであった。

これらの実施例中のポリプロピレンはロットが異なることを除いて実施例1～6に用いたものと同じ名称のものであった。実施例8、10、14および16の組成物は無水マレイン酸変性ポリプロピレンを含有しなかった。結果は表11中に示される。

表 II

実施例 No	対照 実施例	ポリプロピレン MFR 60 (a) 重量部	ポリプロピレン MFR 400 (a) 重量部	ガラス繊維 重量部	MFR (a)	引張強さ (a) 23℃ 80℃	曲げ強さ (a) 23℃ 80℃	曲げモジュラス (a) 23℃ 80℃	HPT (a) ℃	ノッチ付 アイソット 衝撃強さ (a) 23℃
7		80		20	13.8	80.5	121.8	4130	149	79
8 **	5	80		20	13.7	77.7	116.9	2730	147	73.7
		80		20	12.3	65.1	97.3	4060	144	71.5
9		60		40	6.5	102.2	162.4	7770	152	95.6
10 **	6	60		40	6.3	98.0	158.2	7840	151	95.6
		60		40	4.8	70.7	113.4	7840	148	77.4
								5110		60.9
11		50		50	7.3	103.6	168.7	10220	153	81.7
		50		50	9.5	97.3	160.3	9730	150	71.0
12		40		60	5.1	95.9	157.5	11900	153	67.8
		40		60	8.1	90.3	153.3	12040	150	67.8
13										
14 **	9	80		20	72.4	74.2	121.1	4830	154	94.5
		80		20	50.3	70.7	113.4	3990	147	74.2
		80		20	64.1	61.6	96.6	4480	154	77.4
15		60		40	64.9	100.8	168.4	8540	156	91.3
16 **	10	60		40	22.8	97.3	153.3	7630	152	96.1
		60		40	9.8	71.4	116.2	8330	152	60.3
17		50		50	9.7	106.4	175.7	11130	153	82.7
		50		50	15.0	100.8	154	9660	153	80.1
18		40		60	7.3	93.8	161.7	13020	154	73.1
		40		60	12.1	86.8	151.2	11830	153	63.5
19		35		65	9.2	70	124.6	7990	154	53.9

(a) 公称- $d_g$ /分-ASTM D 1238 (b) MPa-ASTM D 638 (c) MPa-ASTM D 790

(d) 1%セカント, MPa-ASTM D 790 (e) 加熱たわみ温度, 1.85MPa-ASTM D 648

(f) J/m-ASTM D 256A

\* ビスブレイクポリプロピレン

\*\* カップリング剤含有

上記データは本発明の組成物が射出成形による大型または複雑な物品の製造に必要な高いメルトフローレイトを有し、また繊維充填ビスブレイクポリプロピレン比較組成物に比べて改良された性質を有することを示す。データは本発明の組成物が、匹敵するメルトフローレイト

のビスブレイクポリプロピレンで作られ、同一ガラス繊維含量を有する組成物よりも高い引張および曲げ強さ、高い曲げモジュラス、並びに高い加熱たわみ温度を有することを示す。

本発明の6組成物および2対照組成物をASTM D4101-82、パラグラフ9に規定された操作に従って射出成形物品に加工した。表IIIは標準に規定されたように各組成物に対して決定されたフィル点温度および成形のためのストック温度を示す。フィル点温度は、用いた機械の最大容量の80%にセットした射出圧力で標準中に詳記された条件下に45秒サイクルで運転したときに完全なキャビティ充填を与える最低ストック温度である。ストック温度（成形操作に推奨されるASTM温度）はフィル点温度より $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 高い。

実施例 No.	対照 実験 No.	ポリプロピレン		ガラス 繊維 重量部	フィル 点温度 ( $^\circ\text{C}$ )	ストック 温度 ( $^\circ\text{C}$ )
		MFR (dg/分)	重量 部			
20		60	90	10	168	228 $\pm$ 5
21		60	80	20	168	228 $\pm$ 5
22		60	70	30	171	231 $\pm$ 5
23		400	70	30	164	224 $\pm$ 5
	13	12	70	30	187	247 $\pm$ 5
	14	4	70	30	184	244 $\pm$ 5
24		60	60	40	174	234 $\pm$ 5
25		60	50	50	177	237 $\pm$ 5

#### 実施例26~29

上記データから認めることができるように、射出成形機において本発明の高メルトフロー繊維強化ポリプロピレン組成物で型を満たすために必要な温度は、同量の繊維強化を含む普通のポリプロピレンによる型の充填に必要な温度より低い。さらに、本組成物でより低い温度において射出成形操作を実施できる利点は組成物の繊維含量を増加するときでも得られる。

低メルトフローレートの普通の繊維強化製品を射出成形するために必要であると同じ融解物温度が本発明の組成物の射出成形に使用されると、所与時間中に一層大きい型をこの組成物で充填することができる。これはサーペンチンフロー試験 (serpentine flow test) により示される。ハイモント (HIMONT) 法No.166 (ハイモント社 (HIMONT Incorporated) から要請により入手でき \*

る)に従って行なわれ、組成物が、射出成形機を用いてサーペンチンS型キャビティ型プレート中に成形され、その長さ (平均流れ距離) が測定される。

試験の結果は次表に示される。各実施例における組成物の製造に用いた重合品ポリプロピレンのMFRは60dg/分であった。

実施例 No.	表		IV ガラス繊維 重量部	平均流れ 距離 (cm)
	ポリプロピレン 重量部			
26	80		20	32.36
27	70		30	28.04
28	60		40	25.63
29	50		50	22.15

上記とは対照的に、30%ガラス繊維を含む普通の低MFR (12dg/分) の重合品ポリプロピレン組成物はこの試験において単に平均19.41cm流れた。

本発明の組成物は一般に従来技術の普通の繊維強化ポリプロピレンに関連するそり問題がより少なく成形できる。さらに、本発明の組成物で製造した成形物品の表面は比較的滑らかかまたはつやがある。対照的に、普通の繊維強化ポリプロピレン製品で成形した成形物品の表面は粗い、つやのない仕上りを与える。

本発明の組成物は繊維強化重合体材料が典型的に使用される射出成形用途、すなわち大型および複雑な射出成形物品および部品例えば自動車計器パネルの製造に有用である。

本発明の他の特徴、利点および態様は前記開示を読んだ後に当業者に容易に明らかになる。この点で、本発明の特定態様はかなり詳細に記載されたけれども、これらの態様の変更および改変は、記載され、特許請求される発明の精神および範囲から逸脱することなく行なうことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ エイ ガイアー  
アメリカ合衆国 デラウェア州 19701  
ベアー ニュー キャッスル カウン  
ティー フィールドストーン ロード  
18

(72)発明者 リチャード シー ミラー  
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州  
19382 ウェスト チェスター チェス  
ター カウンティー ファイアゾーン  
ドライヴ 23

(56)参考文献 特開 昭59-226041 (J.P.A.)  
特開 昭64-90238 (J.P.A.)  
特開 昭63-193944 (J.P.A.)